



Caractéristiques différentielles de la résine européenne



Marilys Blanchy

18 Avril 2013, Coca



Multifuncionalidad, conservación y empleo rural en el territorio del sur de Europa a través de la extracción de la resina

Multifonctionnalité, conservation et emploi rural dans le territoire du Sud de l'Europe au moyen de l'extraction de la résine

Multifuncionalidade, conservación e emprego rural no territorio do sul da Europa através da extracção da resina

marilys.blanchy@rescoll.fr





Contexte



Prise en compte des aspects écologiques des produits et procédés (par exemple les encres sans solvants, les adhésifs hot melt, les résines naturelles,...). Forte demande du marché.

La Chine consacre une part de plus en plus importante de sa production de résines à son marché local et à la transformation en produits de plus haute valeur ajoutée

Aujourd'hui forte tension liée à la fluctuation des prix de matières premières

- besoin d'un approvisionnement de qualité, en volume stable
- nécessité de tabler sur marché de volume : commodité contre spécialité
- il y a un prix mondial pour chaque produit, y compris les résines

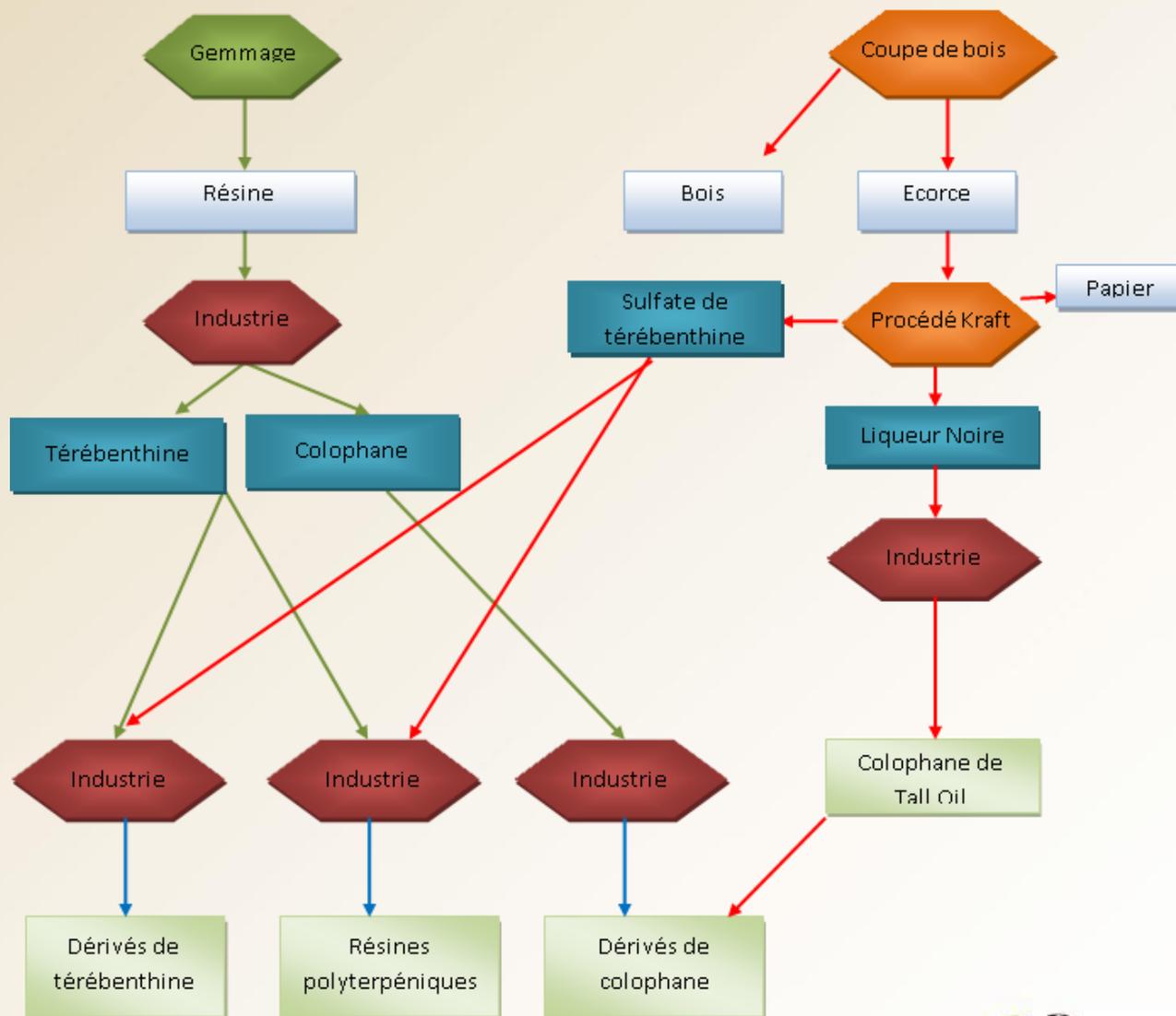


Caractéristiques différentielles de la gemme



- ❖ Introduction à la production de colophane
- ❖ Géolocalisation des espèces de pins
- ❖ Transformation: Où ? Comment ? Pourquoi ?
- ❖ Réponse au contexte:
 - ❖ Aspect quantitatif
 - ❖ Aspect qualitatif :
 - ❖ Propriétés et normes
 - ❖ Analyse des différences existantes des gemmes issues de différentes origines
 - ❖ Aspect écologique

Introduction à la production de colophane



Selon la source

	Colophane		
	Tall-Oil	Gemme	Bois
Acide Abiétique	37.8	50.8	23.7
Acide Pimarique	4.4	7.1	4.5
Acide Sandarcopimarique	3.9	2.0	1.3
Acide Communiqué	1.0	/	3.1
Acide Levopimarique	/	/	1.8
Acide Palustrique	8.2	8.2	21.2
Acide Isopimarique	11.4	15.5	17.4
Acide Déhydroabiétique	18.2	7.9	5.3
Acide Néoabiétique	3.3	4.7	19.1

Terpènes (%) :	Essence de térébentine		
	Sulfate (Crude)	Gemme	Bois
Alpha-pinène	65.5	65.6	81.3
Beta-pinène	20.4	28.1	2.1
3-carène	1.8	/	0.1
Camphène	1.4	1.7	11.4
Dipentène	8.2	3.2	0.9
P-Cymène	0.4	/	0.5
Autres terpènes	2.3	1.4	3.4



Composition



Selon l'espèce de pin

Composition	Alpha pinene	Beta-pinene
Pinus Elliottii	60%	30%
Pinus Pinaster	72-85%	12-20%
Pinus Radiata	30-40%	50-60%
Pinus Caribaea	40-55%	5-15%
Pinus Oocarpa	40%	10%
Pinus Kosya	50%	15%

Caractéristiques	Colophane (origine)		
	P.Pinaster	P.Halepensis	P.Laricio
Indice de saponification	175,60mg/g	180,80mg/g	159,60mg/g
Produits insaponifiables	5,5%	2,7%	14,10%
Acides résiniques total	94,4%	97,4%	86,0%
Acide de type abiétique	69,86%	82,79%	60,20%
Acide Levopimarique	3,00%	4,52%	6,5%
Acide abiétique	25,34%	33,44%	21,32%
Acide Neoabiétique	26,68%	24,08%	25,63%
Acide Palustrique	18,98%	22,95%	16,56%

Les différentes espèces de pin et leur localisation

Pour la période 2009/2010 (Rosineb) en tonnes de résine/an

Espèce	Chine	Brésil	Indonésie	Autres	Total	%
Pinus Massoniana	510 000				510 000	50
Pinus Elliottii	54 000	48 000		32 000	134 000	13
Pinus Merkusii	4 000		70 000		74 000	7
Pinus Caribaea	7 000	38 000		28 000	73 000	7
Pinus Yunnanesis + Pinus Simao Kesiya	175 000				175 000	17
Autres espèces		8 000	4 000	37 500	49 500	6
TOTAL	750 000	94 000	74 000	100 000	1 015 500	100

Espèce	Qualité	Quantité
P. elliotii	++	++
P. pinaster	++	+
P. massoniana	+	+
P. merkusii	+	+
P. caribaea	+	+++
P. radiata	+++	+
P. roxburghii	+	+
P. kesiya	+	+/-
P. oocarpa	+/-	+/-
P. sylvestris	+/-	+/-
P. patula	-	-

La transformation de la gemme

Extraction

Distillation

Transformation

❖ Première transformation

→ Distillation

Essence de térébenthine

Colophane de gemme



❖ Seconde Transformation

→ Ces deux constituants subissent des opérations chimiques pour les rendre adéquats aux applications visées

→ Passage d'un produit naturel à un produit industriel

La gemme

La gemme, hors pollutions naturelles (eau, végétaux,...) est composée de :

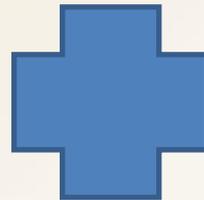
❖ 75%

D'une partie solide :

La Colophane

Acides résiniques 90%

Composants neutres 10%



❖ 25%

D'une partie volatile

L'essence de térébenthine

Alpha et Beta pinène

Sesquiterpènes

Produits d'oxydation

Essence de térébenthine

L'essence de térébenthine est composée de :

Monoterpènes

Alcools terpéniques

Ethers

Sesquiterpènes

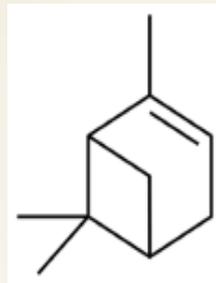
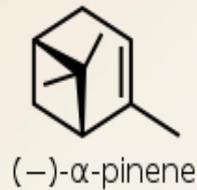


Figure 2: Beta-Pinène

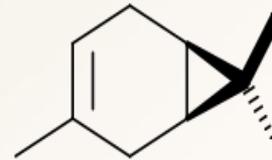


Figure 3 : Delta- Carène

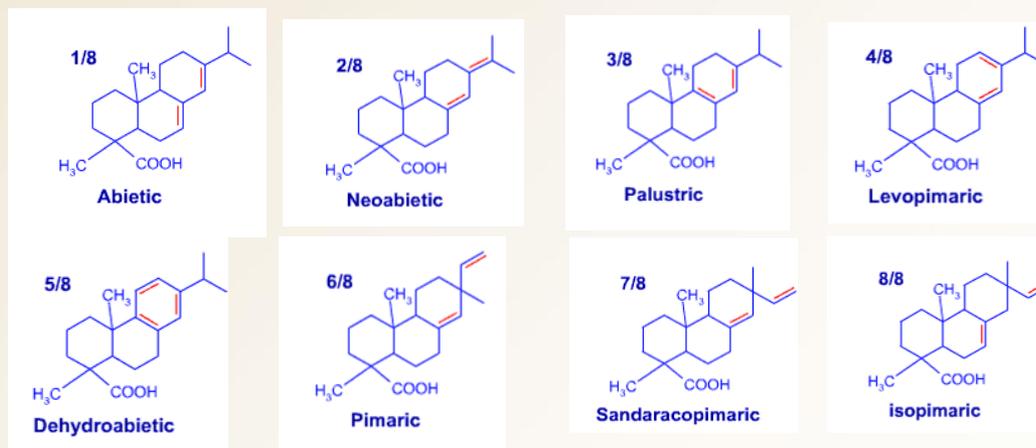
Colophane

❖ La colophane est composée de :

Acide résiniques

Insaponifiables

Composants neutres



Distillation

Produits de 1^{ère} Transformation



Essence de térébenthine

Fût utilisée comme solvant mais impactée par REACH

Elément primaire pour la composition d'huiles essentielles

Colophane non modifiée peu utilisée en raison de :

Point de ramollissement trop bas

Sensibilité à l'oxydation, acidité élevée

Tendance à la cristallisation



Essence de térébenthine

❖ Isomérisation

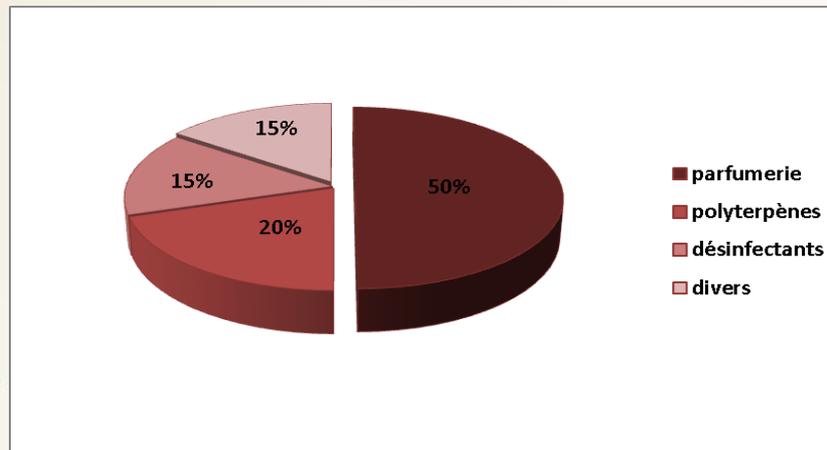
Avantage : Obtention de structure bicycliques ou tri-cycliques

Exemple : Composants primaires d'huiles essentielles

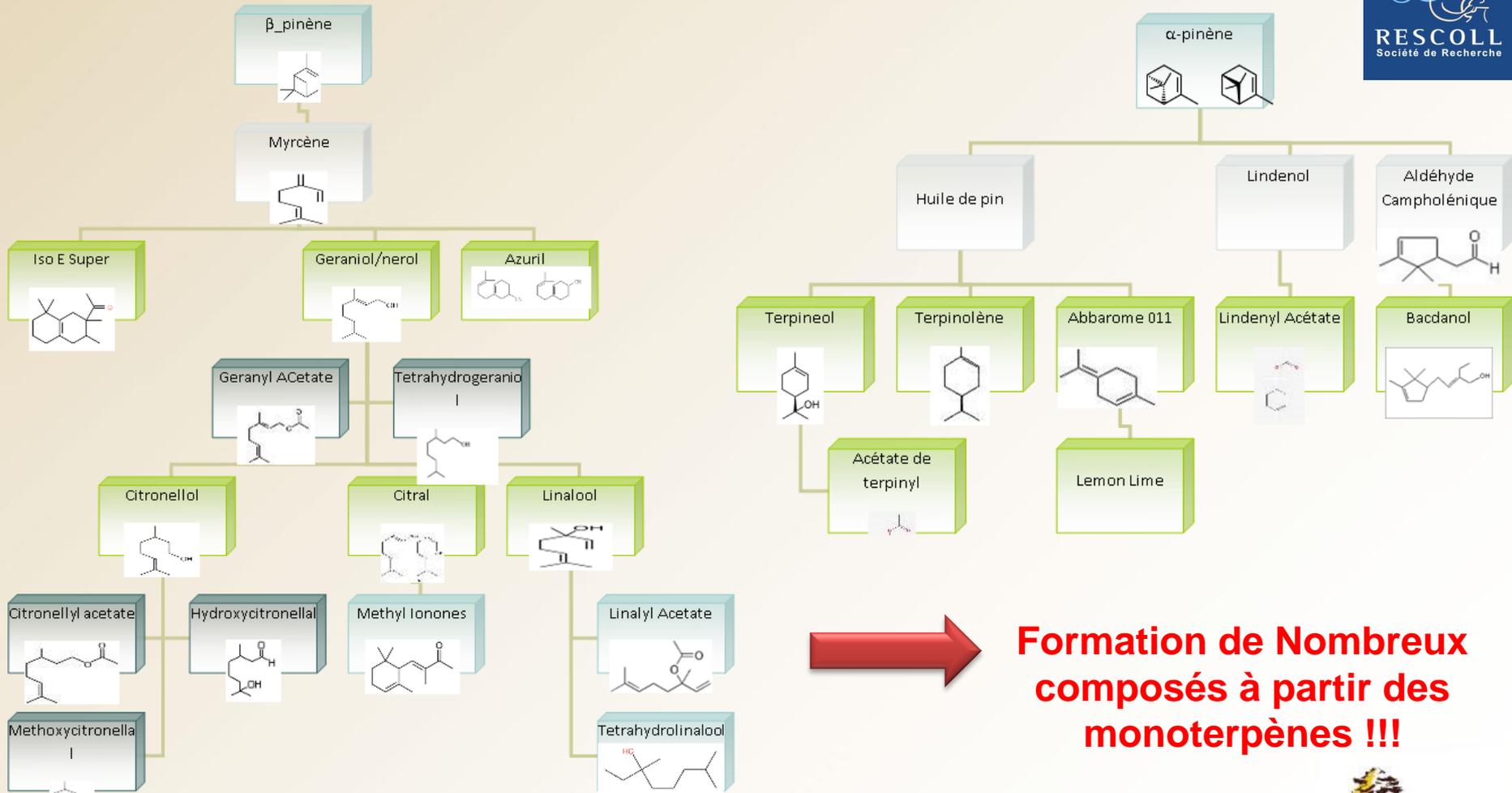
❖ Polymérisation

Avantage : aspect tackifiant

Exemple : Tackifiant élastomériques dans les adhésifs



Essence de térébenthine



Formation de Nombreux composés à partir des monoterpènes !!!

Produits de 2^{ème} Transformation

Colophane



Le degré de modification dépend des qualités requises pour le produit final (couleur, température de ramollissement, viscosité, cristallinité, ...)

❖ **Estérification → esters de colophane**

Avantage : solubilité dans les solvants hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, Point de ramollissement

Exemple : méthyl, triéthylène, glycol, glycérol et ester de pentarythritol.

❖ **Addition de Diels Alder → Résine modifiée (dites « fortifiées »)**

Avantage : Polymère de haute masse moléculaire

Exemple : Résine modifiée avec de l'acide maléique,

❖ **Hydrogénation**

Avantage : Stabilité thermique améliorée, reconnue pour leur tack, alimentarité

Exemple : Acide tétrahydroabiétique

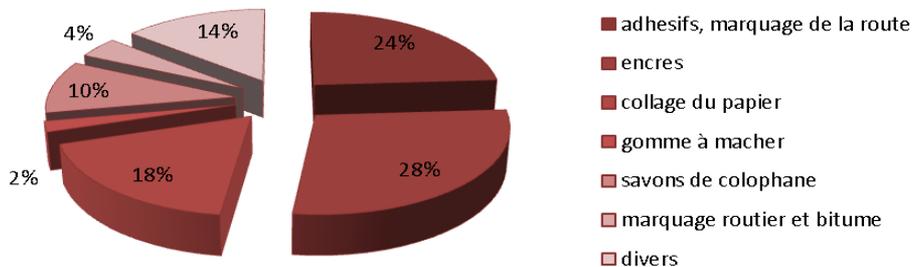
❖ **Dimérisation**

Avantage : Diminue la tendance à la cristallisation, augmente son point de ramollissement

Colophane



Application	% du total de colophane dans l'application	Réaction chimique				
		Estérification	Saponification	Addition	Hydrogénation	Dismutation
Encre d'impression	28%	×	×	×		
Adhésifs	24%	×			×	
Colle à papier	18%		×	×		
Emulsifiants	10%					×
Produits alimentaires	2%	×				
Caoutchouc	2%	×	×			
Autres	12%	×	×	×	×	×





Réponse au contexte du marché

Clés pour répondre au contexte
actuel du marché :
En terme de volume
En terme de qualité
En terme écologique



Les forêts européennes

- ❖ Principalement du Pinus Pinaster
- ❖ Forêts espagnoles, portugaises et françaises
 - largement sous exploitées

- ❖ Les forêts de pins des pays chauds producteurs ont 3 avantages :
 - Durée de récolte plus longues (12 mois/an contre 4 à 6 mois pour les pays européens)
 - Délai d'attente plus court 7 à 8 ans en Indonésie contre 25 à 30 en Europe
 - Densité d'arbres supérieure

 - et de plus en plus, forêts cultivées, pas sauvages



Modèle économique comparé

En Chine

Espace exploitable: 700 000 Ha et espace exploité: 52 000 Ha (Pinus Yunnanensis et Sino)

Densité d'arbres : 600 arbres/Ha

Forêt sauvage

Statut : Gemmeur = revend sa gemme sur le marché → soumis au prix du marché

Rentabilité : 1500 arbres/an/opérateur, 2Kg de résine/arbre/an -> **3T/an par gemmeur**

Au Brésil

Espace exploitable : 1 800 000Ha et espace exploité : 23 000 Ha

Densité d'arbres : 800 arbres/Ha

Forêt cultivée

Statut : Gemmeur = employé des industries de transformation – Représente 20 à 40% du coût de la gemme

Rentabilité : 7 000 arbres/an/opérateur (région Sao Paulo), 3Kg/arbre/an -> **21T/an par gemmeur**

En Europe

Espace exploitable : en France 900 000Ha, Portugal : 3 000 000Ha , Espagne : 1 500 000 Ha

Densité d'arbres : 200 arbres/Ha

Statut : Gemmeur = entrepreneur revendant la gemme aux industries de transformation

Rentabilité : Jusqu'à 3,9Kg/arbre (Rincon de la Vega), donc environ 15T/an par gemmeur

→ La production européenne pourrait potentiellement répondre à 1/3 de la demande européenne au lieu des 1% actuel

Propriétés physico-chimiques et chimiques



Un certain nombre de propriétés vont être mesurées selon l'application visée :

Indice Acide

Point de ramollissement

Pouvoir tackant

Proportions en acides résiniques

PRODUCT	TEST METHOD	ASTM	PCA	ISO	CHINA
ROSIN					
	Softening Point, Ring & Ball	E-28		ISO 4625-1	GB 8146-2003
	Softening Point Mettler	D-6090		ISO 4625-2	
	Acid Number	D--465			GB 8146-2003
	Rosin Acid Content	D1240			
	Fatty Acid Content	D1585			
	Unsaponifiables	D-1065			GB 8146-2003
	Insoluble Matter	D269			GB 8146-2003
	Gas Chromatographic Analysis	D5974		ISO 19334	
	Grading	D-509		ISO/CD 13632	GB 8145-2003
	Volatile Oil Content	D889			
	Water Content	D-890			
	Color USDA	D-509			
	Color Gardner	D6166		ISO 4630-1&2	
	Color Pt Co Scale			ISO 6271-1&2	

Propriétés physico-chimiques et chimiques



Afin d'étudier les éventuelles différences, la portée de l'analyse a été de comparer :

- ❖ Plusieurs gemmes de Chine, Brésil, Cuba, Portugal, Espagne et France
- ❖ Différentes espèces de pins : Pinus Pinaster, Pinus Elliotti, Tropical, Massoniana, un mélange Hibrida+Elliotti+Caribea,...
- ❖ Deux campagnes ont été réalisées en 2011 et 2012 pour évaluer les gemmes espagnoles et portugaises en fonction de l'activateur et de l'action de la mécanisation

Propriétés physico-chimiques et chimiques



Principe de l'analyse :

Gemme et essence de térébenthine extraite par distillation

Analyse :

Dosage d'indice acide

Identification des acides résiniques et terpènes par GC-MS

Pouvoir rotatoire spécifique

Indice de réfraction

Point de ramollissement par la méthode Bille et anneau

Taux de cendres

Caractérisation physico chimique

Nom échantillon	% Essence de Térébenthine	Composition Essence de Térébenthine			Composition Colophane		
		% α -pinène	% β -pinène	% produits d'oxydation	% Acide Abiétique	% Acide Déhydroabiétique	% Acide Pimarique
N°1 Espagne	26,2	68,8	21,1	0,7	49,6	17,0	32,6
N°2 Espagne	21,3	84,5	13,1	0,1	52,4	11,2	30,9
N°1 Portugal	12,2	77,5	2,5	0,4	67,2	7,7	22,3
N°2 Portugal	15,4	81,5	5,6	1,2	69,5	10,2	12,8
N°1 France	22,8	80,3	13,1	< 0,01	50,3	15,2	24,4
N°2 France	25,0	82,1	11,7	0,02	61,0	14,6	21,7

Pas de D-3 carène dans aucune colophane européenne
Acide abiétique présent entre 50 et 70%

Caractérisation physico chimique

Nom échantillon	% Essence de Térébenthine	Composition Essence de Térébenthine				Composition Colophane		
		% pinène	α - β -pinène	% D-3 carène	% produits d'oxydation	% Acide Abiétique	% Acide Déhydroabiétique	% Acide Pimarique
Massoniana (Chine)	/	/	/	/	/	37,4	18,7	13,5
Pinus Simao Yunnanensis (Chine)	/	/	/	/	/	23,2	23,1	14,4
Tropical (Brésil)	/	/	/	/	/	12,9	36,5	5,7
Elliotti (Brésil)	/	/	/	/	/	14,6	18,7	5,9
Gemme de Cuba	19,3	56,3	9,4	0,6	< 0%	60,2	9,6	8,1
Indonésie	/	/	/	/	/	27	12,3	9,7

Présence d'acide abiétique et pimarique moins importante que pour les colophanes européennes
Présence d'acides déhydroabiétique plus importante

ATTENTION : ANALYSES FAITES SUR UN FAIBLE ECHANTILLONNAGE → Résultats à confirmer

Colophane

Nom échantillon	Colophane			Essence de térébenthine		
	Indice d'acide IA	Température de ramollissement Tr (°C)	Taux de cendres (%)	Indice Acide IA	Pouvoir rotatoire (dm ⁻¹ .g ⁻¹ .cm ³)	Indice de réfraction
N°1 Espagne	154,3	79,9	0,14	0,60	-43,8	1,4660
N°2 Espagne	163,5	78,6	0,10	0,20	-45,8	1,4665
N°1 Portugal	161,5	79,2	0,11	0,70	-49,9	1,4658
N°2 Portugal	165,1	83,9	0,13	1,72	-43,3	1,4650
N°1 France	159,7	69,3	0,08	0,79	-50,2	1,4655
N°2 France	159,8	78,1	0,04	0,09	-50,6	1,4652
Chine Massoniana	153,8	82,0	< 0,01			
Chine Yunnanensis	162,3	81,9	< 0,01			
Gemme de Cuba	160,8	86	0,15	0,50	-33,1	1,4700

Pas de différence majeure dans les caractéristiques physico-chimiques des colophanes
 Pouvoir rotatoire spécifique pour les térébenthines européennes

Sécurité et environnement



Plusieurs aspects à considérer :

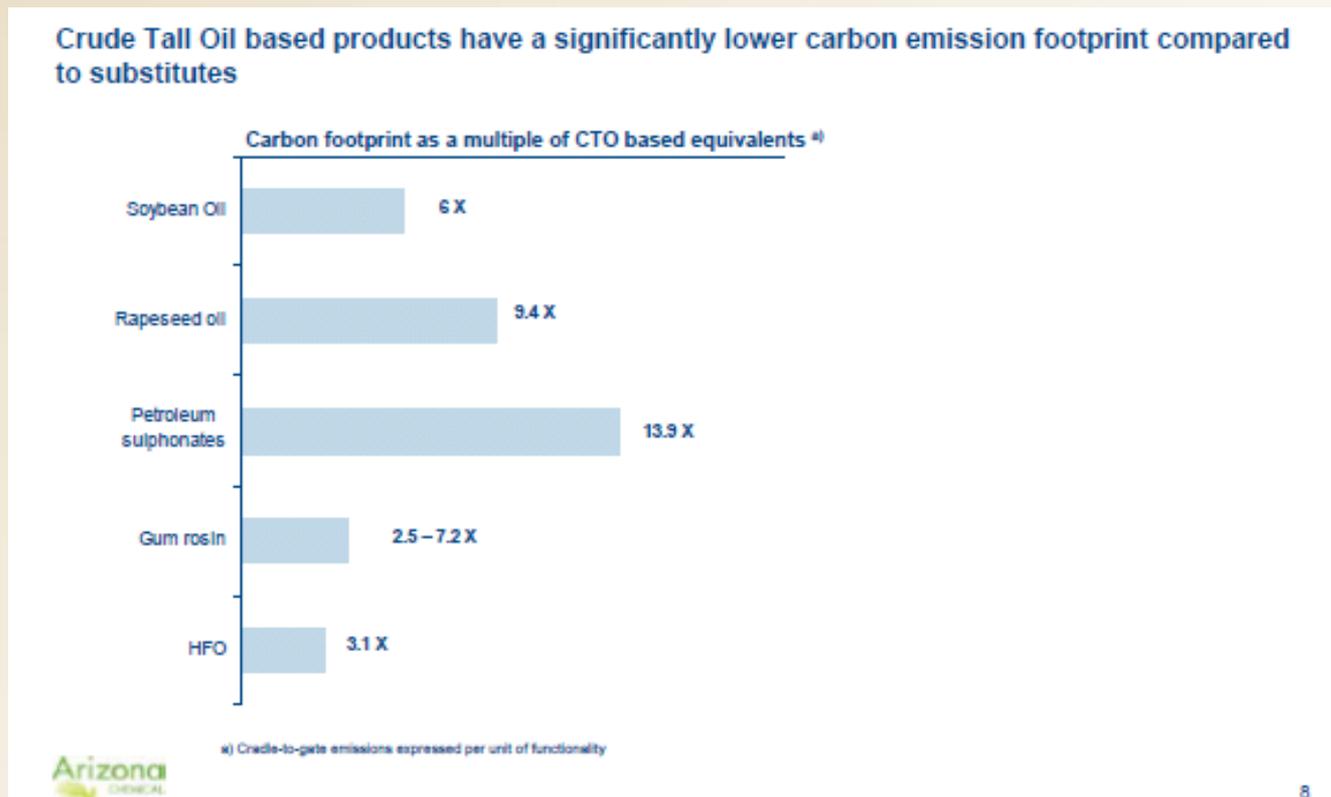
- Son impact environnemental
- Son impact sur la santé



Impact environnemental



- Impact carbone : basé sur une approche cradle to gate



8

Impact environnemental



Les étapes de l'analyse du cycle de vie



naitre

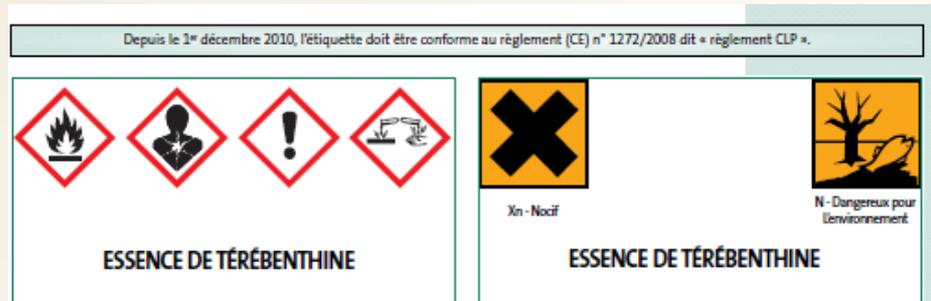
dérer
uit

Réglementation



ATTENTION :

L'essence de térébenthine est classée comme COV → limite son utilisation comme solvant



La colophane est classée comme produit Irritant → limite son utilisation dans la cosmétique



Naturelle ne veut pas dire pas réglementée !!!



Conclusion

Potentiel de la gemme européenne en réponse aux besoins :

Potentiel de marché : consommation supérieure à la production

Caractéristiques potentiellement intéressantes :

- Facilité de fractionnement des résines européennes en raison de leur composition terpénique et leur pouvoir rotatoire
- La polyvalence de la colophane européenne
- La forte composition en alpha terpène dans l'essence de térébenthine, la forte composition en acide abiétique dans la colophane

Autres atouts potentiels de la colophane européenne :

- Origine éco-certifiée, prise en compte de l'environnement
- Permet de répondre au contexte actuel : difficulté d'approvisionnement, hausse du coût de la matière première
- Proximité de la ressource



Conclusion

D'après A.Picardo :

Consideramos **4 escenarios posibles** del mercado de colofonias:

Precio (\$/Tm)	Probabilidad	Viabilidad en Europa
Más de 2.000	Escasa	Muy Alta
1.500 a 2.000	Media	Alta
1.000 a 1.500	Alta	Aceptable
Menos de 1.000	Escasa	Muy baja

**Gracias
Merci
Obrigado
Thanks**



COFINANCIA:



SOCIOS:



ASOCIADOS:



Remasa
RESINA&BIOMASA
Proyecto de Cooperación
Interterritorial
"RESINA Y BIOMASA"

